



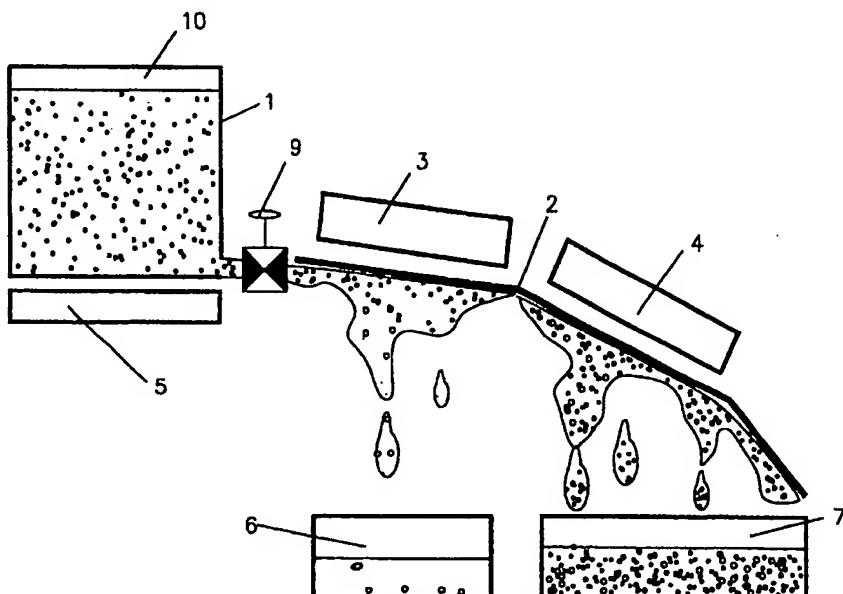
(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  H01F 1/44, B03C 1/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/33072  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08232</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 58 350.4 22. Dezember 1997 (22.12.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MEDIPORT KARDIOTECHNIK GMBH [DE/DE]; Wiesenweg 10, D-12247 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BUSKE, Norbert [DE/DE]; Eschenbachstrasse 4, D-12437 Berlin (DE).</p> <p>(74) Anwälte: GULDE, Klaus, W. usw.; Lützowplatz 11-13, D-10785 Berlin (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: MAGNETIC LIQUID AND METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MAGNETISCHE FLÜSSIGKEIT UND VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG

## (57) Abstract

The invention relates to a novel magnetic liquid and to a method and device for the production thereof. The aim of the invention is to produce a magnetic liquid which is based on a polar carrier liquid having a high saturation magnetization, i.e. having a high concentration of nanometer particles and a low viscosity, and to provide a method and device for the production thereof. To this end, a magnetic liquid is provided which comprises a saturation magnetization of at least 30 mT and a viscosity under 100 mPas at 40 °C, whereby the carrier liquid contains essentially no dissolved components of the outer adsorption layer. In addition, a method and device are provided for the production thereof.



## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine neue magnetische Flüssigkeit sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine magnetische Flüssigkeit auf Basis einer polaren Trägerflüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung, d.h. mit hoher Konzentration an Nanometerteilchen, und niedriger Viskosität anzubieten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu deren Herstellung bereitzustellen. Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit einer magnetischen Flüssigkeit, die eine Sättigungsmagnetisierung von mindestens 30 mT und eine Viskosität bei 40 °C unter 100 mPas aufweist, wobei die Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine gelösten Bestandteile der äusseren Adsorptionsschicht enthält, einem Verfahren zur Herstellung sowie einer Vorrichtung.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolci	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

# Magnetische Flüssigkeit und Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung

## Beschreibung

10

Die Erfindung betrifft eine neue magnetische Flüssigkeit sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1, 5 und 18.

15

Magnetische Flüssigkeiten sind stabile Dispersionen mit superparamagnetischen Eigenschaften. Die in dieser Dispersion als disperse Phase enthaltenen Feststoffteilchen sedimentieren weder im Erdschwere- noch im Magnetfeld.

Magnetische Flüssigkeiten bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten. Die disperse magnetische Komponente sind Feststoffteilchen aus ferro- oder ferrimagnetischen Materialien, die eine Größe von 3 - 50 nm aufweisen. Die als Nanometerteilchen vorliegende disperse Phase wird durch Tenside stabilisiert. In dem hier als Trägerflüssigkeit bezeichneten Dispersionsmittel sind die Nanometerteilchen homogen und stabil verteilt. Tensidmoleküle sind amphiphile Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften besitzen. Die hydrophilen Gruppen der Tenside werden an den Teilchenoberflächen unter Bildung von monomolekularen Adsorptionsschichten chemisch fixiert. Als hydrophile, chemisch sorbierbare Moleküle

5 eignen sich beispielsweise Carbonsäuregruppen, Sulfonatgruppen, Sulfatgruppen, Phosphatgruppen oder Phosphonat- bzw. Aminogruppen. Als Trägerflüssigkeiten sind sowohl polare als auch unpolare Lösungsmittel geeignet.

10 Zur Stabilisierung der Nanometerteilchen in polaren Trägerflüssigkeiten, wie zum Beispiel in Wasser, werden überwiegend zwei Adsorptionsschichten - eine innere und eine äußere - gebildet, wobei die amphiphilen Moleküle der äußeren Schicht anionische, kationische oder nichtionische Tenside sein können und die der inneren Schicht aus anionischen Tensiden wie Fettsäuren bestehen. Insbesondere bei magnetischen Flüssigkeiten 15 mit einer wässrigen Trägerflüssigkeit ist eine zweite äußere Adsorptionsschicht zur Stabilisierung der Nanometerteilchen notwendig.

20 Während die innere Adsorptionsschicht chemisch über die hydrophile Gruppe der Tenside an der Teilchenoberfläche verankert ist, wird die äußere Schicht über schwächere physikalische Wechselwirkungen zu den hydrophoben Molekülteilen der inneren Schicht adsorbiert. Damit die 25 äußere Schicht gebildet werden kann, müssen die Tenside im Überschuß in den wässrigen Phasen vorliegen. Die oft sehr hohen Konzentrationen der Tenside der äußeren Schicht in der wässrigen Phase bewirken eine hohe Volumenviskosität und ihre starke Zunahme beim Einengen der wässrigen Phase, und beschränken entscheidend die 30 Werte für die Sättigungsmagnetisierung.

Die Sättigungsmagnetisierung ist ein Maß für die Konzentration magnetischer Teilchen in der magnetischen Flüssigkeit.

Magnetische Flüssigkeiten auf wässriger Basis sind bekannt. Gemäß DE 195 16 323 A1 weisen sie Sättigungsmagnetisierungen bis zu 25 mT auf. Die Nanometerteilchen als magnetische Komponenten bestehen hierbei aus Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oder Mischoxiden, wie Kobaltferrit oder Mangan-Zink-Ferrit. 5 Diese magnetischen Flüssigkeiten auf Wasserbasis haben ebenfalls den Nachteil, daß sie in der wässrigen Phase eine relativ hohe Konzentration an Tensiden aufweisen. 10 Das führt auch hier dazu, daß sie relativ hochviskos sind. Des Weiteren verhindert der hohe Tensidgehalt das Erreichen größerer Sättigungsmagnetisierungen. Schließlich können hohe Tensidgehalte ökologisch bedenklich und bei der Herstellung größerer Mengen auch 15 ökonomisch nachteilig sein.

Weiterhin ist bekannt, daß magnetische Flüssigkeiten auf organischer Basis zur Verringerung der Tensidkonzentration im Dispersionsmedium im allgemeinen durch Umfällung nach US P 3 917 538 behandelt werden. 20 Dabei fallen die Teilchen als Sediment aus, daß tensidhaltige Dispersionsmittel wird dekantiert und durch tensidfreies ersetzt. Nach Erwärmen werden die Teilchen unter Bildung einer Magnetflüssigkeit 25 redispergiert. Dieses Verfahren setzt voraus, daß ein geeignetes Fällungsmittel bekannt ist, und daß das Tensid nicht durch das Fällungsmittel von den Teilchen gelöst wird. Es ist somit ein energieverbrauchendes, relativ rauhes Verfahren. Dieses Verfahren kann nicht 30 für Magnetflüssigkeiten angewendet werden, deren Teilchen durch eine innere und eine äußere Adsorptionsschicht stabilisiert sind. In diesem Fall löst sich gewöhnlich die nur physikalisch adsorbierte äußere Schicht von den im polaren Dispersionsmedium 35 stabilisierten Teilchen ab.

Methoden zur Entfernung der überflüssigen Tenside der äußeren Adsorptionsschicht nach erfolgter physikalischer Adsorption sind bisher nicht bekannt.

5 Nach DE 41 30 268 A1 werden die Teilchen mit carboxyfunktionellen Polymeren modifiziert, wobei das Dispersionsmittel sowohl das carboxyfunktionelle Polymere als auch nicht-ionische Benetzungsmittel in hoher Konzentration enthält. Zur Herstellung werden die 10 Magnetitteilchen in Gegenwart der carboxyfunktionellen Polymere ausgefällt, danach ein Sediment aus den modifizierten Teilchen gebildet, welches in dem Dispersionsmittel der oben genannten Zusammensetzung redispergiert wird. Die Sättigungsmagnetisierung der gebildeten Magnetflüssigkeit liegt unter 10mT. Dazu 15 kommt noch, daß die elektrische Leitfähigkeit mit  $900\Omega/cm$  sehr niedrig ist, und daher die Partikel bei Elektrolytzusatz ausflocken werden.

20 Im US P 42 08 294 werden wäßrige Magnetflüssigkeiten beschrieben, die durch zwei Adsorptionsschichten aus Laurinsäure und Lauraten stabilisiert sind. Auch diese Magnetflüssigkeit enthält das Laurinsäuresalz im Überschuß. Das wäßrige Dispersionsmedium muß leicht 25 alkalisch sein. Die erreichbare Sättigungsmagnetisierung liegt bei 25mT. Negativ wirkt sich auch aus, daß die Teilchen beim Überschreiten des neutralen in den sauren pH-Bereich ausfallen.

30 In DE 43 27 826 A1 werden magnetische Flüssigkeiten auf wäßriger Basis beschrieben, deren Magnetitteilchen durch eine innere Fettsäure und äußere Schicht aus ethoxylierten Fettalkoholen besteht. Herstellungsbedingt enthält das Dispersionsmittel einen 35 großen Überschuß an ethoxylierten Fettsäuren, welches

eine relativ hohe Viskosität der Magnetflüssigkeit und eine maximal erreichbare Sättigungsmagnetisierung von nur 25mT bewirkt.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine magnetische Flüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung, d. h. mit hoher Konzentration an Nanometerteilchen, und niedriger Viskosität anzubieten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu 10 deren Herstellung bereitzustellen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1, 5 und 15.

15 Die erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten mit einer wässrigen Trägerflüssigkeit weisen bisher nicht bekannte Sättigungsmagnetisierungen zwischen 30 und 100 mT auf und die Viskosität liegt unter 100 mPas bei 40°C. Aufgrund des hohen Gehaltes an Nanometerteilchen, die zu den hohen Sättigungsmagnetisierungen der 20 erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten führen, verbunden mit einer relativ niedrigen Viskosität, eignen sich diese Flüssigkeiten insbesondere als Betriebsmittel in medizinischen Pumpen, in der 25 Sensortechnik sowie für magnetohydrostatische Stofftrennungen.

30 Dadurch, daß der in der Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine Tenside mehr enthalten sind, ergeben sich sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen magnetischen Flüssigkeiten mit hoher Sättigungsmagnetisierung erfolgt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch Einwirkung äußerer Magnetfelder, verbunden

mit Maßnahmen zur Verringerung der Löslichkeit der Tenside in der Trägerflüssigkeit, auf die an sich bekannten magnetischen Flüssigkeiten mit relativ niedriger Sättigungsmagnetisierung und hohen Konzentrationen an Tensiden in der wäßrigen Trägerflüssigkeit eine Abtrennung der Tenside erreicht werden kann. Beispielsweise ist die Abtrennung dadurch möglich, daß die an sich bekannten wäßrigen magnetischen Flüssigkeiten, die durch eine innere und äußere Adsorptionsschicht auf den Nanometerteilchen stabilisiert sind, auf etwa 30 - 95 °C erwärmt werden. Das führt zu einer Verringerung der Löslichkeit der in der Trägerflüssigkeit befindlichen Tenside. Die erwärmte magnetische Flüssigkeit wird dann einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so daß ein starkes inhomogenes Magnetfeld, ein Magnetfeldgradient, in der wäßrigen magnetischen Flüssigkeit erzeugt wird. Das kann zum Beispiel dadurch realisiert werden, daß ein Permanentmagnet aus seltenen Erden, die an ihrer Oberfläche Sättigungsmagnetisierungswerte bis zu 0,5 T aufweisen, an der Gefäßwand eines Gefäßes erwärmte wäßrige magnetische Flüssigkeit fixiert. Nach einer Einwirkungsdauer des Magnetfeldes von etwa 15 - 120 Minuten werden vorrangig die Tenside, aus denen die zweite äußere Adsorptionsschicht besteht und die in hoher Konzentration in der wäßrigen Trägerflüssigkeit gelöst vorliegen, unter Mitnahme eines Teiles der wäßrigen Trägerflüssigkeit von den magnetischen Nanometerteilchen abgetrennt und an die Oberfläche gedrängt, von der sie abfließen können. Übrig bleibt eine konzentriertere magnetische Flüssigkeit. Durch weiteres Wiederholen dieser Verfahrensweise kann die Konzentration an Nanometerteilchen stufenweise erhöht werden, so daß Sättigungsmagnetisierungen von 70 mT erreichbar sind. Infolge der weitgehend von den

Tensiden befreiten Trägerflüssigkeit werden erstaunlich niedrige Viskositäten der auf konzentrierten magnetischen Flüssigkeiten erreicht, die zwischen 5 und 30 mPas bei 27°C betragen.

5

Diese niedrigen Viskositäten der magnetischen Flüssigkeit sind die Voraussetzung für ein weiteres Aufkonzentrieren durch Entziehung der wäßrigen Trägerflüssigkeit, zum Beispiel durch Verdampfen im Rotationsverdampfer. Auf diese Art und Weise wurden 10 Sättigungsmagnetisierungswerte von 80 mT bei einer Viskosität bei 27°C von nur 70 mPas erreicht. Durch weiteren Wasserentzug wurden Sättigungsmagnetisierungswerte bis zu 100 mT erreicht. 15 Bei diesen sehr hohen Sättigungsmagnetisierungswerten steigen naturgemäß die Viskositäten wieder stark an. Dieses Verfahren ist anwendbar sowohl bei polaren als auch unmolaren Trägerflüssigkeiten.

20

Ein weiterer Vorteil dieses Konzentrierungsverfahrens besteht darin, daß das gelöste Tensid aus der Trägerflüssigkeit, das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren von den Nanometerteilchen abgetrennt wurde, durch Eindampfen wieder gewonnen und somit noch einmal 25 bei der Herstellung einer wäßrigen magnetischen Flüssigkeit eingesetzt werden kann.

30

Weitere Maßnahmen zur Löslichkeitsverminderung der Tenside in der Trägerflüssigkeit sind erfindungsgemäß

- Zusatz pH-Wert ändernder Mittel
- Konzentrationsänderung der Tenside durch Entzug der Trägerflüssigkeit
- Zusatz von löslichkeitsvermindernden Lösungsmitteln und/oder Feststoffen wie Salze und wasserlösliche 35 Polymere

- Zusatz von Stoffen, die mit den Tensidmolekülen Aggregate bilden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird an Hand einer  
5 Zeichnung näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine Vorrichtung zur quasi kontinuierlichen  
Abtrennung und

10 Fig. 2 eine Vorrichtung zur diskontinuierlichen  
Abtrennung.

Gemäß Fig. 1 befindet sich in einem Behälter 1 eine zu konzentrierende magnetische Flüssigkeit 10. Unterhalb des Behälters 1 ist eine Heizeinrichtung 5 angeordnet. Eine Zuleitung 8 führt vom Boden des Behälters 1 zu Trennflächen 2. Die Zuleitung 8 ist über ein Absperrventil 9 zu verschließen und zu öffnen. Oberhalb der Trennfläche 2 sind in ihrer unmittelbaren Nähe nacheinander zwei starke Magneten 3 und 4 angeordnet. Über den Anstellwinkel der Trennfläche 2 ist die Trennwirkung optimierbar. Unterhalb der Trennfläche 2 sind eine Magnetwanne 7 und eine Tensidwanne 6 angeordnet. Durch Einschalten der Heizeinrichtung 5 wird die Temperatur der magnetischen Flüssigkeit 10 auf etwa 60°C erhöht. Dadurch verringert sich die Löslichkeit der Tenside in der Trägerflüssigkeit der magnetischen Flüssigkeit 10 drastisch. Nach Öffnen des Absperrventiles 9 fließt die magnetische Flüssigkeit 10 über die Zuleitung 8 an die Unterfläche der Trennfläche 2. Aufgrund des vorhandenen Magnetfeldgradienten, der durch den Magneten 3 erzeugt wird, bildet sich eine bauchartige Ansammlung der magnetischen Flüssigkeit 10 an der Trennfläche 10. Nach einer Einwirkzeit von etwa 10 min lösen sich die ersten mit Trägerflüssigkeit 30 angereicherten Tensidtröpfchen und fallen in die 35

5 Tensidwanne 6. Nach dem Abschalten des Magneten 3 und gleichzeitigen Anschalten des Magneten 4 wird die Magnetflüssigkeit 10 auf die Trennfläche unterhalb des Magneten 4 gezogen. Hier erfolgt eine weitere Abtrennung von Tensiden. Die übrigbleibende hochkonzentrierte magnetische Flüssigkeit 10 wird dann anschließend nach Abschalten des Magneten 4 in der Magnetwanne 7 gesammelt.

10 In Fig. 2 ist eine Vorrichtung für eine diskontinuierliche Abtrennung von Tensiden aus der Trägerflüssigkeit in verschiedenen Verfahrensstufen dargestellt.

15 Gemäß a wird im ersten Schritt die magnetische Flüssigkeit 10 mittels der Heizeinrichtung 5 erwärmt. Gemäß b wird nach Einschalten des Magneten 3 die magnetische Flüssigkeit, d. h. die anwesenden Nanometerteilchen an der Trennfläche 2 angesammelt.

20 Gemäß c ist der Konzentrierungsprozeß an der Trennfläche 2 abgeschlossen und die konzentrierten Teilchen können nach unten abgezogen werden. Die nach unten abgezogene konzentriertere magnetische Flüssigkeit kann dann anschließend erneut in den Behälter 1 eingeführt werden und ein weiterer Trennungsprozeß kann folgen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

30 Beispiel 1

35 Eine 15 mT-Magnetflüssigkeit auf wässrige Basis, die aus Magnetitteilchen besteht, welche mit einer am Teilchen verankerten Schicht aus Laurinsäure und einer zweiten nichtionischen Schicht aus ethoxylierten Alkoholen mit

Ethoxygruppen besteht, wird folgendermaßen aufkonzentriert: 100 ml der Magnetflüssigkeit wird in einem feuerfesten Gefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wird ein Seiten-Erden Dauermagnet, der an seiner Oberfläche eine Sättigungsmagnetisierung von 0,3 T hat, außen an der Wand des Gefäßes angebracht, so daß die Magnetflüssigkeit an der Gegenseite des Magneten festgehalten wird. Nach einigen Minuten beginnt die Abtrennung einer unmagnetischen viskosen Lösung aus der Magnetflüssigkeit. Die mit der Zeit konzentrierter Magnetflüssigkeit bildet nach einiger Zeit die typischen Spitzen aus und wird immer fester an den Magneten fixiert. Der Abscheidungsprozeß kann dadurch unterstützt werden, daß man die Magnetflüssigkeit entweder durch Bewegen des Magneten oder durch mechanisches Vermischen der Magnetflüssigkeit in Bewegung hält bzw. die Magnetflüssigkeit noch einmal auf 80-90°C erwärmt. Das Endprodukt hat eine Sättigungsmagnetisierung von 50mT und eine kinematische Viskosität bei 27°C von 5 mPas.

Durch Abdampfen der wäßrigen Phase konnte der Ms-Wert auf 80 mT gesteigert werden, wobei sich die Viskosität der Magnetflüssigkeit auf nur 70 mPas erhöhte. Weiteres Abdampfen ergab eine sehr zähflüssige Magnet-Dispersion mit einem Ms-Wert von 100 mT.

#### Beispiel 2

Eine 10 mT-Magnetflüssigkeit auf wäßrige Basis, die Magnetitteilchen enthält, welche mit einer am Teilchen verankerten Schicht aus Ölsäure und einer zweiten nichtionischen Schicht aus Sorbitanmonooleat besteht, wird folgendermaßen behandelt: Die Magnetflüssigkeit

wird in einem Behältnis auf 90°C erhitzt. Nachfolgend wird ein Selten-Erden Dauermagnet, der mit einer Folie umhüft ist, direkt in die Magnetflüssigkeit hineingegeben. Die Magnetflüssigkeit, die an dem Magneten hängen bleibt, wird in ein neues Gefäß gebracht, wo die Abtrennung durchgeführt wird. Das Endprodukt erreicht einen Ms-Wert von 50 mT bei einer Viskosität bei 27°C von 10 mPas.

10

### Beispiel 3

Eine 20 mT-Magnetflüssigkeit auf wässriger Basis, die Kobalferritteilchen als magnetische Komponente enthält, aber ansonsten aus den im Beispiel genannten Tensidschichten besteht, wird folgendermaßen halbkontinuierlicher Prozeß durchgeführt: Die Magnetflüssigkeit wird zuerst auf 80°C erwärmt. Ein starker Elektromagnet wird an einer Glasscheibe oder einem Kunststoffbrett angebracht und leicht schräg aufgestellt. Dann wird die erwärmte Magnetflüssigkeit über einen schlauchartige Zuführung an die Unterseite der Scheibe oder des Brettes gebracht. Der Abscheidungsprozeß setzt ein, wobei die Tensidlösung aus der Magnetflüssigkeit auf den Boden tropft. Magnetflüssigkeit wird kontinuierlich zum Magneten geleitet, bis die konzentrierte Magnetflüssigkeit in einer so großen Menge angehäuft ist, daß ein Teil davon ebenfalls vom Magneten abzufließen droht.

Nun wird langsam das Magnetfeld des Elektromagneten abgesenkt, so daß die konzentrierte Magnetflüssigkeit in eine Auffangeinrichtung separat abfließen kann. Danach beginnt der Prozeß von vorn mit dem Einschalten des Magneten und der Zuführung der Magnetflüssigkeit. Ein Endprodukt mit einem Ms-Wert von 6

0 mT und einer Viskosität bei 27°C von 20 mPas konnte hergestellt werden.

5 Beispiel 4

Eine 20 mT-Magnetflüssigkeit auf wässriger Basis mit Magnetiteiolchen, die mit einer Bischicht aus Laurinsäure im alkalischen Milieu stabilisiert ist, 10 wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert um 7 gebracht, bei dem die Magnetflüssigkeit leicht instabil wird. Diese wird auf 80°C erwärmt und wie im Beispiel 2 weiterbehandelt. Das Endprodukt wird mittel konz. Ammoniumchloridlösung auf einen pH-Wert > 15 8 gebracht, wobei die Teilchen redispersiert werden. Das Endprodukt hat einen Ms-Wert von 60 mT bei einer Viskosität von 5 mPas.

20 Beispiel 5

Ausgangsmagnetflüssigkeit ist eine alkalisch eingestellte wässrige Magnetit-Magnetflüssigkeit, in der die Teilchen durch eine innere Adsorptionsschicht aus Laurinsäure und eine äußere Adsorptionsschicht aus dem Ammoniumsalz der Laurinsäure gemäß US P 42 08 294 stabilisiert ist und deren Sättigungsmagnetisierung 15mT beträgt.

Die in der wässrigen Trägerflüssigkeit gelösten Tenside 30 werden durch langsame Zugabe von Ethanol und verdünnter Salzsäurelösung zur Bildung von Tensidaggregaten gebracht, ohne daß die Magnetflüssigkeit zerstört wird. Danach erfolgt die Abtrennung eines Teils des Dispersionsmedium und der darin enthaltenen Tenside im 35 Magnetfeldgradienten. Anschließend wird zur

konzentrierten Magnetflüssigkeit durch Zugabe von Ammoniumhydroxid wieder ein alkalischer pH-Wert eingestellt. Die Sättigungsmagnetisierung der konzentrierten Magnetflüssigkeit beträgt 80mT bei einer 5 Viskosität bei Zimmertemperatur von 100mPas.

#### Beispiel 6

10 Eine Magnetit-Magnetflüssigkeit auf Basis von Petroleum, stabilisiert mit einer Monoschicht aus Ölsäure und einer Sättigungsmagnetisierung von 30mT wird als Ausgangs-Magnetflüssigkeit benutzt. Die Petroleum enthaltene Ölsäure wird durch Zugabe von Ethanol im 15 Verhältnis 1 : 2 kondensiert. Nach Einwirkung eines äußenen Magnetfeldes wird die Sättigungsmagnetisierung auf 100mT erhöht, wobei die Viskosität 20mPas bei 27°C beträgt.

**Bezugszeichenliste**

5

- 1 Behälter
- 2 Trennfläche
- 3 Magnet
- 4 Magnet
- 10 5 Heizeinrichtung
- 6 Tensidwanne
- 7 Magnetwanne
- 8 Zuleitung
- 9 Absperrventil
- 15 10 magnetische Flüssigkeit

5

**Patentansprüche**

1. Magnetische Flüssigkeit, bestehend aus einer polaren Trägerflüssigkeit und magnetischen Nanometerteilchen, die durch zwei monomolekularen Adsorptionsschichten stabilisiert sind,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die magnetische Flüssigkeit eine Sättigungsmagnetisierung von mindestens 30 mT und eine Viskosität bei 40°C unter 100 mPas aufweist,  
wobei die Trägerflüssigkeit im wesentlichen keine gelösten Bestandteile der äußeren Adsorptionsschicht enthält.
- 20 2. Magnetische Flüssigkeit nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die polare Trägerflüssigkeit Wasser und/oder mit Wasser mischbare Flüssigkeiten wie Glykole oder Formamide ist.
- 25 3. Magnetische Flüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die magnetischen Nanometerteilchen eine Größe von 3 - 50 nm aufweisen.

4. Magnetische Flüssigkeit nach einem der Ansprüche  
1 - 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Sättigungsmagnetisierung 30 - 100 mT  
5 beträgt.

10 5. Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter  
magnetischer Flüssigkeiten auf der Basis unpolarer  
und polarer Trägerflüssigkeiten und magnetischer  
Nanometerteilchen, die mit einer oder zwei  
Adsorptionsschichten aus Tensiden stabilisiert  
sind,

dadurch gekennzeichnet,

15 daß eine magnetische Flüssigkeit mit polarer oder  
unpolarer tensidhaltiger Trägerflüssigkeit nach  
Zufuhr bzw. Zugabe von die Lösbarkeit der Tenside  
verringernde Mittel einem äußeren Magnetfeld  
ausgesetzt wird und daß nach einer Einwirkzeit die  
20 sich in der Trägerflüssigkeit abscheidenden Tenside  
von den Nanometerteilchen abgetrennt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

25 dadurch gekennzeichnet,

daß ein äußeres Magnetfeld mit einer Mindeststärke  
von 0,2T zur Einwirkung gebracht wird.

30 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,

dadurch gekennzeichnet,

daß die zu konzentrierende magnetische Flüssigkeit  
vor Einwirkung des Magnetfeldes auf mindestens 30°C

erwärmte wird, bevor sie dem Magnetfeld ausgesetzt wird.

5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die magnetische Flüssigkeit auf 30 - 95°C  
insbesondere auf 60 - 80°C erwärmt wird.

10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß den pH-Wert verändernde Mittel wie Säure, Basen  
oder Salze zugesetzt werden.

15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß löslichkeitsvermindernde Lösungsmittel und/oder  
20 Feststoffe wie weitere Tenside, Salze und/oder  
wasserlösliche Polymere zugesetzt werden.

25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß nur die Trägerflüssigkeit aufnehmende Mittel  
zugesetzt werden.

30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die magnetische Flüssigkeit mindestens fünf  
Minuten dem Magnetfeld ausgesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß magnetische Flüssigkeit einem äußeren  
5 Magnetfeld 0,1 - 1,5T ausgesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß die magnetische Flüssigkeit mehreren  
Magnetfeldern mit ansteigender Stärke ausgesetzt  
wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die abgetrennte Trägerflüssigkeit wieder  
15 verwendet wird.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß magnetische Flüssigkeiten mit polaren  
Trägerflüssigkeiten wie Wasser und/oder mit Wasser  
25 mischbare Flüssigkeiten Glykole oder Formamide  
eingesetzt werden.
- 30 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß magnetische Flüssigkeiten mit unpolaren  
Trägerflüssigkeiten eingesetzt werden.

18. Vorrichtung zur Herstellung von hochkonzentrierten magnetischen Flüssigkeiten auf der Basis von polaren Trägerflüssigkeiten und magnetischen Nanometerteilchen mit zwei monomolekularen Adsorptionsschichten, bestehend

- aus einem Behälter (1) für magnetische Flüssigkeiten
- aus Trennflächen (2) und
- aus Magnetfeldgradientenerzeuger (3), wobei die Magnetfeldgradientenerzeuger (3) an den Trennflächen (2) angeordnet sind.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (1) für die magnetischen Flüssigkeiten eine Heizeinrichtung (9) aufweist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetfeldgradientenerzeuger (3) in Schwerkraftrichtung ausgerichtet sind.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Magnetfeldgradientenerzeuger (3) mit steigender magnetischer Stärke nacheinander angeordnet sind.

1/2

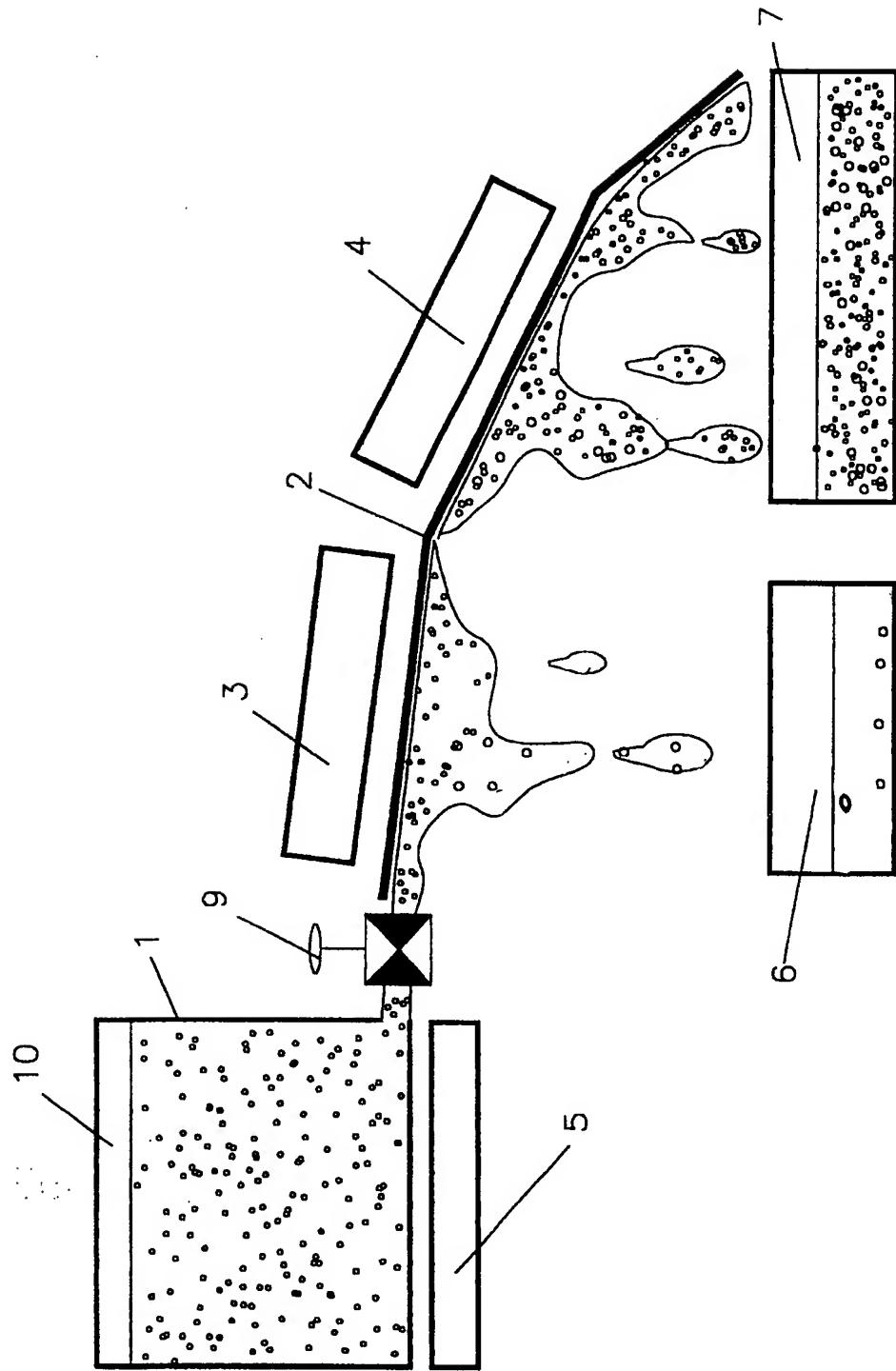


Fig. 1

2/2

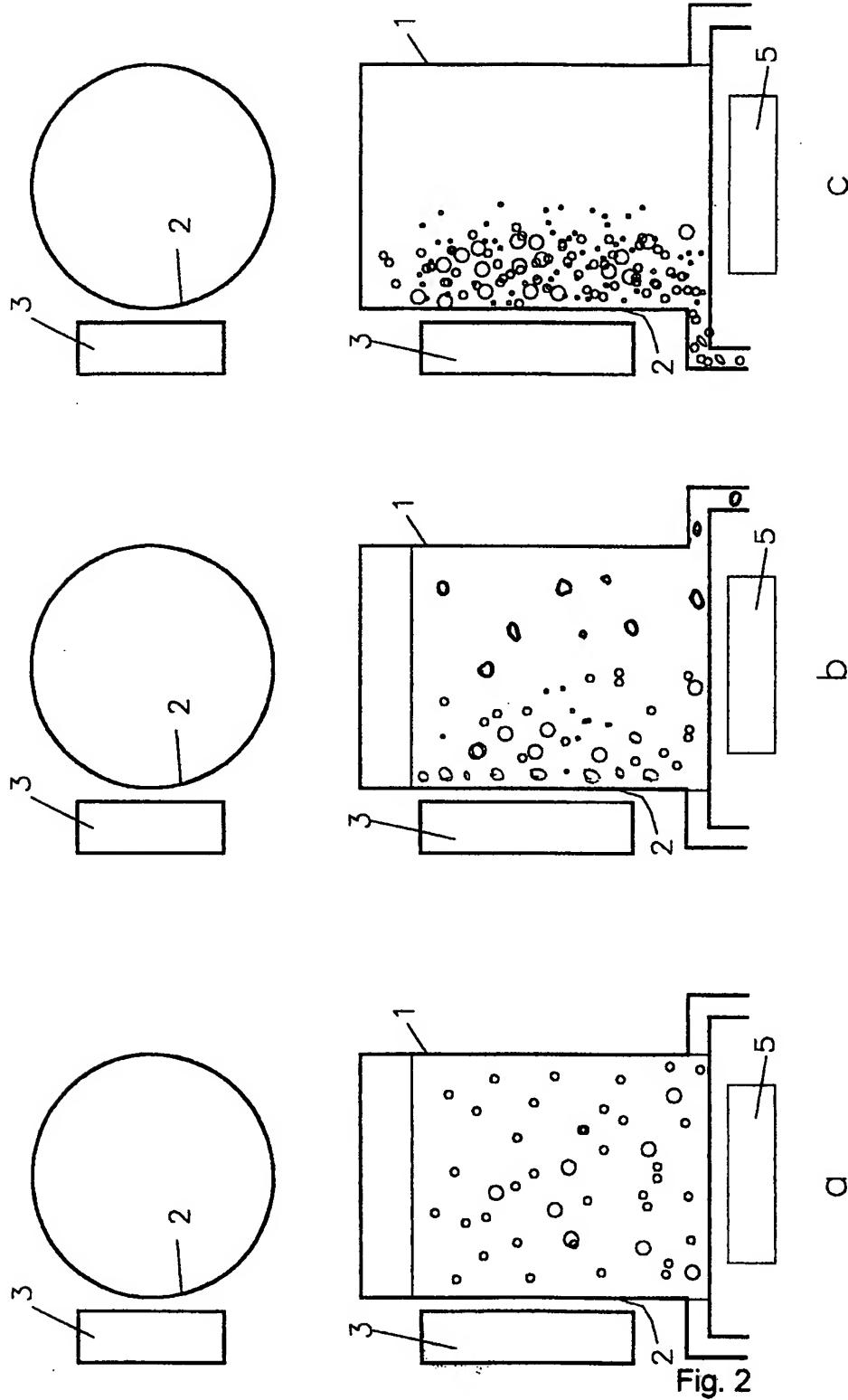


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08232

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 H01F1/44 B03C1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 H01F B03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 667 716 A (ZIOLO RONALD F ET AL) 16 September 1997	1-3
A	see column 5, line 25 - column 7, line 50  see column 11, line 56 - column 12, line 10; claims 1,2,7-9,14,15; examples 1,2 ---	5-8,13, 16-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 347 (E-1240), 27 July 1992 & JP 04 107802 A (NIPPON SEIKO KK), 9 April 1992 see abstract ---	1,5,18
A	DE 43 27 826 A (IKOSTA GMBH INST FUER KORROSION) 16 March 1995 cited in the application see claims 1,6 ---	1-3  -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 April 1999

16/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08232

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 14 515 A (GUENTHER DIRK DIPL CHEM) 21 November 1996 see claim 1 -----	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5667716	A	16-09-1997			NONE
DE 4327826	A	16-03-1995	AU	7531994 A	20-02-1995
			DE	9321479 U	12-11-1998
			WO	9503128 A	02-02-1995
			EP	0764053 A	26-03-1997
DE 19514515	A	21-11-1996	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08232

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01F1/44 803C1/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 H01F B03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 667 716 A (ZIOLLO RONALD F ET AL) 16. September 1997	1-3
A	siehe Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 7, Zeile 50 siehe Spalte 11, Zeile 56 - Spalte 12, Zeile 10; Ansprüche 1,2,7-9,14,15; Beispiele 1,2	5-8,13, 16-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 347 (E-1240), 27. Juli 1992 & JP 04 107802 A (NIPPON SEIKO KK), 9. April 1992 siehe Zusammenfassung	1,5,18
A	DE 43 27 826 A (IKOSTA GMBH INST FUER KORROSION) 16. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,6	1-3
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

9. April 1999

16/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decanniere, L

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08232

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 14 515 A (GUENTHER DIRK DIPL CHEM) 21. November 1996 siehe Anspruch 1 -----	1-3

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 98/08232**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 5667716 A	16-09-1997	KEINE			
DE 4327826 A	16-03-1995	AU	7531994 A	20-02-1995	
		DE	9321479 U	12-11-1998	
		WO	9503128 A	02-02-1995	
		EP	0764053 A	26-03-1997	
DE 19514515 A	21-11-1996	KEINE			